

Doc. 1-1 on ss 4 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Oil in water microemulsion sun protection cosmetic products - contain mono:glyceride sulphate(s) or mono:glyceride ether sulphate(s)

Patent Number : DE19641274

International patents classification : A61K-007/00 A61K-007/42 A61K-007/44

• Abstract :

DE19641274 C Sun protection products in the form of O/W microemulsions comprise : (A) oils ; (B) monoglyceride (ether) sulphates ; and (C) UV filters.

USE - Used in skin cosmetic products.

ADVANTAGE - Large amounts of (C) can be incorporated whilst maintaining good stability during storage and good skin compatibility due to the inclusion of (B). (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE19641274 C1 19980212 DW1998-10 A61K-007/42 8p * AP: 1996DE-1041274 19961007
 WO9815253 A1 19980416 DW1998-21 A61K-007/00 Ger 16p
 AP: 1997WO-EP05349 19970929 DSNW: JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE EP-957886 A1 19991124 DW1999-54 A61K-007/00 Ger FD:
 Based on WO9815253 AP: 1997EP-0911159 19970929; 1997WO-EP05349 19970929 DSR: DE ES FR IT JP2001501635 W 20010206 DW2001-11 A61K-007/42 22p FD:
 Based on WO9815253 AP: 1997WO-EP05349 19970929; 1998JP-0517146 19970929

US6207140 B1 20010327 DW2001-19 A61K-007/42 FD:

Based on WO9815253 AP: 1997WO-EP05349 19970929; 1999US-0254946 19990319

Priority n° : 1996DE-1041274 19961007

Covered countries : 19

Publications count : 5

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA
 (COGN-) COGNIS DEUT GMBH
Inventor(s) : FABRY B; KAHRE J; SEIPEL W

• Accession codes :

Accession N° : 1998-102123 [10]
Sec. Acc. n° CPI : C1998-033772

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A12-V04C D08-B09A E10-A09A
Derwent Classes : A25 A96 D21 E12

• Update codes :

Basic update code : 1998-10
Equiv. update code : 1998-21; 1999-54;
 2001-11; 2001-19

Others :
 UE4

2001-04



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Patentschrift

(10) DE 196 41 274 C 1

(51) Int. Cl. 6:

A 61 K 7/42

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(23) Patentinhaber:

Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(22) Erfinder:

Seipel, Werner, 40723 Hilden, DE; Fabry, Bernd, Dr.,
41352 Korschenbroich, DE; Kahre, Jörg, Dr., 42799
Leichlingen, DE

(36) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

WO 96 28 131 A2

WO 94 05 680 A1

FAHIM, U. Ahmed: Efficient Synthesis of Fatty
Monoglyceride Sulfates from Fatty Acids and Fatty
Acid Methyl Esters. In: JAOCs, 1990, Vol. 67, No. 1,
S. 8-14;

(54) Sonnenschutzmittel in Form von O/W-Mikroemulsionen

(57) Es werden neue Sonnenschutzmittel in Form von O/W-Mi-
kroemulsionen vorgeschlagen, enthaltend

- (a) Ölkörper,
- (b) Monoglycerid(ether)sulfate und
- (c) UV-Lichtschutzfilter.

Die Mittel zeichnen sich durch hohe Transparenz und
Phasenstabilität sowie besondere hautkosmetische Verträg-
lichkeit aus.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft Sonnenschutzmittel in Form von O/W-Mikroemulsionen, enthaltend Ölkörper, ausgewählte anionische Emulgatoren und UV-Lichtschutzfilter sowie die Verwendung dieser Mischungen zur Herstellung von Sonnenschutzmitteln.

10 Stand der Technik

Die Pigmentierung normaler Haut führt unter dem Einfluß von Sonnenstrahlung zur Bildung von Melaninen. Dabei ruft die Bestrahlung mit langwelligem UV-A Licht die Dunkelung der in der Epidermis bereits vorhandenen Melaninkörper hervor, ohne daß schädigende Folgen zu erkennen sind, während die kurzwellige UV-B Strahlung die Bildung neuen Melanins bewirkt. Ehe das schützende Pigment jedoch gebildet werden kann, unterliegt die Haut der Einwirkung der ungefilterten Strahlung, die je nach Expositionsduauer zu Hautrötungen (Erythemen), Hautentzündungen (Sonnenbrand) oder gar Brandblasen führen kann. Die mit derartigen Hautläsionen verbundenen Belastungen des Organismus, beispielsweise im Zusammenhang mit der Ausschüttung von Histaminen, kann zusätzlich zu Kopfschmerzen, Müdigkeit, Fieber, Herz- und Kreislaufstörungen und dergleichen führen. Für den Verbraucher, der sich vor den schädlichen Aspekten der Sonneneinstrahlung schützen will, bietet der Markt eine Vielzahl von Produkten, bei denen es sich ganz überwiegend um Öle und milchige Emulsionen handelt, die neben einigen Pflegestoffen vor allem UV-Lichtschutzfilter enthalten. Übersichten hierzu finden sich beispielsweise von P. Finkel in Parf. Kosm. 76, 432 (1995) und S. Schauder in Parf. Kosm. 76 490 (1995).

Dennoch besteht im Markt weiterhin das Bedürfnis nach Produkten mit einem verbesserten Leistungsspektrum. Besonderes Interesse gilt dabei Zubereitungen, die die Einarbeitung von größeren Mengen UV-Lichtschutzfiltern erlauben, ohne daß im Laufe der Lagerung eine Phasentrennung bzw. eine Sedimentation stattfindet. Eine nach der Phaseninversionstemperaturmethode hergestellte Formulierung, wie beispielsweise in der Europäischen Patentanmeldung EP-A1 0 667 144 (L'Oréal) beschrieben, neigt bei der Einarbeitung von größeren Mengen Titandioxid sehr rasch zur Ausscheidung des dispergierten Feststoffes. Ein weiteres Problem besteht darin, daß viele UV-Lichtschutzfilter mit den weiteren Bestandteilen der Rezeptur in Wechselwirkung treten können, was zu einer chemischen Reaktion und ebenfalls zu einer Abnahme der Lagerbeständigkeit führt. Schließlich wünscht der Verbraucher transparente Formulierungen, die auch gegenüber sehr empfindlicher Haut eine hohe hautkosmetische Verträglichkeit aufweisen. Die komplexe Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, Sonnenschutzmittel zur Verfügung zu stellen, die sich gleichzeitig durch besondere Phasenstabilität, Lagerbeständigkeit, Transparenz und Verträglichkeit gegenüber empfindlicher Haut auszeichnen.

Beschreibung der Erfindung

40 Gegenstand der Erfindung sind Sonnenschutzmittel in Form von O/W-Mikroemulsionen, enthaltend

- a) Ölkörper,
- b) Monoglycerid(ether)sulfate und
- c) UV-Lichtschutzfilter.

45 Überraschenderweise wurde gefunden, daß O/W-Mikroemulsionen der geschilderten Art selbst bei Einarbeitung größerer Mengen UV-Lichtschutzmittel äußerst lagerbeständig sind und sich durch eine besonders hohe hautkosmetische Verträglichkeit auszeichnen. Aufgrund ihrer Feinteiligkeit sind sie zudem transparent, was zum ästhetischen Erscheinungsbild der Produkte beiträgt. Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß besonders vorteilhafte Zubereitungen erhalten werden, wenn man als Emulgatoren Mischungen von (b1) Monoglyceridsulfaten und (b2) Alkylethersulfaten, Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-alkylglucamiden im Gewichtsverhältnis 10 : 90 bis 90 : 10 und vorzugsweise 25 : 75 bis 75 : 25 einsetzt.

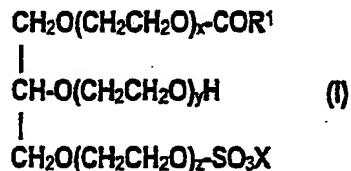
Ölkörper

55 Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₆—C₂₀-Fettsäuren mit linearen C₆—C₂₀-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C₆—C₁₂-Carbonsäuren mit linearen C₆—C₂₀-Fettalkoholen, Ester von linearen C₆—C₁₈-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z. B. Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆—C₁₀-Fettsäuren, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, Guerbetcarbonate, Dialkylether und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht. Als Ölkörper können ferner auch Siliconverbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Die Ölkörper können in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 75 und insbesondere 10 bis 50 G w-% — bezogen auf den nicht-wässrigen Anteil — enthalten sein.

Monoglycerid(ether)sulfate

Monoglyceridsulfate und Monoglyceridethersulfate stellen bekannte anionische Tenside dar, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Üblicherweise geht man zu ihrer Herstellung von Triglyceriden aus, die gegebenenfalls nach Ethoxylierung zu den Monoglycerid umgeestert und nachfolgend sulfatiert und neutralisiert werden. Gleichfalls ist es möglich, die Partialglyceride mit geeigneten Sulfatierungsmitteln, vorzugsweise gasförmiges Schwefeltrioxid oder Chlorsulfinsäure umzusetzen [vgl. EP-B1 0 561 825, EP-B1 0 561 999 (Henkel)]. Die neutralisierten Stoffe können – falls gewünscht – einer Ultrafiltration unterworfen werden, um den Elektrolytgehalt auf ein gewünschtes Maß zu vermindern (DE-A1 42 04 700 (Henkel)). Übersichten zur Chemie der Monoglyceridsulfate sind beispielsweise von A. K. Biswas et al. in J. Am. Oil. Chem. Soc. 37, 171 (1960) und F. U. Ahmed J. Am. Oil. Chem. Soc. 67, 8 (1990) erschienen.

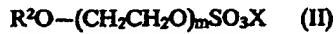
Die im Sinne der Erfindung einzusetzenden Monoglycerid(ether)sulfate folgen der Formel (I)



in der R^1CO für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, x , y und z in Summe für 0 oder für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 10, und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht. Typische Beispiele für im Sinne der Erfindung geeignete Monoglycerid(ether)sulfate sind die Umsetzungsprodukte von Laurinsäuremonoglycerid, Kokosfettsäuremonoglycerid, Palmitinsäuremonoglycerid, Stearinsäuremonoglycerid, Ölsäuremonoglycerid und Tafelkettsäuremonoglycerid sowie deren Ethylenoxidaddukte mit Schwefeltrioxid oder Chlorsulfinsäure in Form ihrer Natriumsalze. Vorzugsweise werden Monoglyceridsulfate der Formel (I) eingesetzt, in der R^1CO für einen linearen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht. Der Anteil der Monoglycerid(ether)sulfate liegt üblicherweise – bezogen auf den nicht-wässrigen Teil – bei 10 bis 90, vorzugsweise 25 bis 75 und insbesondere 40 bis 60 Gew.-%.

Alkylethersulfate

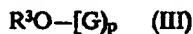
Alkylethersulfate ("Ethersulfate"), die als anionische Co-Emulgatoren in Betracht kommen, stellen bekannte Tenside dar, die großtechnisch durch SO_3^- - oder Chlorsulfinsäure (CSA)-Sulfatierung von Fetalkohol- oder Oxoalkoholpolyglycolethern und nachfolgende Neutralisation hergestellt werden. Im Sinne der Erfindung kommen Ethersulfate in Betracht, die der Formel (II) folgen,



in der R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele sind die Sulfate von Anlagerungsprodukten durchschnittlich 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 5 Mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze. Die Ethersulfate können dabei sowohl eine konventionelle als auch eine eingeeigte Homologenverteilung aufweisen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Ethersulfaten auf Basis von Addukten von durchschnittlich 2 bis 3 Mol Ethylenoxid an technische C_{12/14}- bzw. C_{12/18}-Kokosfetalkoholfraktionen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside, die als nichtionische Co-Emulgatoren in Betracht kommen, stellen bekannte Tenside dar, die der Formel (III) folgen,



in der R^3 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1 0 301 298 und WO 90/03977 verwiesen.

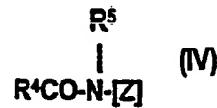
Die Alkyl- und/oder Alkenyl ligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisationsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis

6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykose mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylund/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenyrest R³ kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C₈–C₁₀ (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auf trennung von technischem C₈–C₁₈-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C₁₂-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C_{9/11}-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenyrest R³ kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmitoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

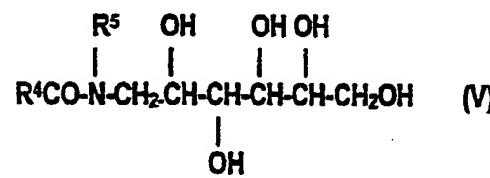
20 Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide

Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide, die als nichtionische Co-Emulgatoren ebenfalls in Betracht kommen, stellen bekannte Tenside dar, die der Formel (IV) folgen,



30 in der R⁴CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁵ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines
 35 reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US 1,985,424, US 2,016,962 und US 2,703,798 sowie die Internationale Patentanmeldung WO 92/06984 verwiesen. Eine Übersicht zu diesem Thema von H. Kelkenberg findet sich in Tens.Surf. Deterg. 25, 8 (1988).

40 Vorzugsweise leiten sich die Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen daher Fettsäure-N-alkylglucamide dar, wie sie durch die Formel (V) wiedergegeben werden:



50 Vorzugsweise werden als Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Glucamide der Formel (V) eingesetzt, in der R⁵ für eine Alkylgruppe steht und R⁴CO für den Acylrest der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. deren technische Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkyl-glucamide der Formel (V), die durch reduktive Aminierung von Glucose mit Methylamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder C_{12/14}-Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden. Weiterhin können sich die Polyhydroxyalkylamide auch von Maltose und Palatinose ableiten.

60 Der Anteil der genannten Co-Emulgatoren liegt in Summe üblicherweise – bezogen auf den nichtwäßrigen Teil – bei 5 bis 75, vorzugsweise 10 bis 50 und insbesondere 15 bis 30 Gew.-%.

UV-Lichtschutzfilter

65 Unter UV-Lichtschutzfiltern sind organisch Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, ultravioletten Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form langerwelliger Strahlung, z. B. Wärme wieder abzugeben. Eine Übersicht hierzu findet sich beispielsweise in Parf.Kosm. 74, 485 (1993). Typisch Beispiele sind 4-Aminobenzoësäure sowie ihre Ester und Derivat (z. B. 2-Ethylhexyl-p-dimethylamin benzoat oder p-Dime-

thylaminobenzoësäureoctylester), Methoxyzimtsäure und ihre Derivate (z. B. 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester), Benzophenone (z. B. Oxybenzon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon), Dibenzoylmethane, Salicylatester, 2-Phenylbenzimidazol-1-sulfosäure, 1-(4-tert.Butylophenyl)-3-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 3-(4'-Methyl)benzyliden-bornan-2-on, Methylbenzylidencampher und dergleichen.

Die erfindungsgemäßen Mittel können als Lichtschutzfilter des weiteren auch feindisperse Metallxide bzw. Salze enthalten. Typische Beispiele sind Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk) und Bariumsulfat. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine Ellipsoide oder jen sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen.

Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können die erfindungsgemäßen Mittel ferner auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien enthalten, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Superoxid-Dismutase, Tocopherole (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C).

Der Anteil der Lichtschutzmittel an den erfindungsgemäßen Mitteln liegt – bezogen auf den nichtwäßrigen Anteil – üblicherweise bei 10 bis 90, vorzugsweise 25 bis 75 und insbesondere 40 bis 60 Gew.-%. Die erfindungsgemäßen Mittel als solche können 1 bis 95, vorzugsweise 5 bis 80 und insbesondere 10 bis 60 Gew.-% Wasser enthalten. Werden als Lichtschutzmittel organische Verbindungen eingesetzt, können zur Herstellung der Zubereitungen deren co-emulgierenden Eigenschaften mitgenutzt werden.

5

10

15

20

Mikroemulsionen

Mikroemulsionen stellen optisch isotrope, thermodynamisch stabile Systeme dar, die Ölkomponenten, Emulgatoren und Wasser enthalten. Das klare bzw. transparente Aussehen der Mikroemulsionen ist eine Folge der geringen Teilchengröße der dispergierten Emulsionströpfchen, die im wesentlichen unter 300, vorzugsweise bei 50 bis 300 nm liegen. Im Bereich zwischen 100 und 300 nm werden dabei feinteilige, in der Durchsicht braunrote und im Auflicht bläulich schimmernde Mikroemulsionen erhalten. Im Bereich unterhalb eines Tröpfchendurchmessers von 100 nm sind Mikroemulsionen klar. Die Herstellung der Mittel erfolgt vorzugsweise in einem Kaltverfahren, bei dem man Ölkörper und Emulgatoren mit Wasser emulgiert und anschließend die UV-Lichtschutzfilter sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe hinzugibt. Durch Zusatz von Wasser und/oder Hydrotropen kann der gewünschte Aktivsubstanzgehalt eingestellt werden.

25

30

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich durch eine hohe Transparenz und Phasenstabilität bei besonders vorteilhafter hautkosmetischer Verträglichkeit aus. Typische Zubereitungen haben die folgende Zusammensetzung:

35

- a) 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% Ölkörper,
- b) 10 bis 90, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-% Emulgatoren und
- c) 10 bis 90, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-% UV-Lichtschutzfilter,

40

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen. Innerhalb der genannten Konzentrationsbereiche werden besonders stabile und feinteilige Mikroemulsionen erhalten.

45

Als weitere Inhaltsstoffe können sie in untergeordneten Mengen weitere, mit den anderen Inhaltsstoffen kompatible Anionentenside enthalten. Typische Beispiele sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfotettsäuren, Alkylsulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkyl-sulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acylactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen.

50

Die erfindungsgemäßen Mittel können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Co-Emulgatoren, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Wachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Kationpolymere, biogene Wirkstoffe, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

55

Als Co-Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

60

- b1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- b2) $C_{12/18}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- b3) Glycerin no- und -diester und Sorbitan no- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- b4) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;

65

b5) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z. B. Polyglycerinpolyricinoleat oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;

b6) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;

5 b7) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{12/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckerkohole (z. B. Sorbit) sowie Polyglucoside (z. B. Cellulose);

b8) Trialkylphosphate;

b9) Wachssalkohol;

10 b10) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;

b11) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 sowie

b12) Polyalkylenglycole.

15 Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylarnmoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminooethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8/18}-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkylaminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminooethylaminopropionat und das C_{12/18}-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acyierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolarnide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methyl-glucaminen gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingeengter Homogenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, kationische Stärke, Copolymeren von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol Polymere wie z. B. Luviquat®, Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®L quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere wie z. B. Amidomethicone oder Dow Corning, Dow Corning Co./US, Copolymeren der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropylidethylentrimamin (Cartartene®, Polyaminopolyamide wie z. B. beschrieben in der FR-A 22 52 840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen wie z. B. Dibrombutan mit Bisalkylaminen wie z. B. Bis Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum wie z. B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 quaternierte Ammoniumsalz Polymere wie z. B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1.

Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u. a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z. B. Cetylstearylalkohol in Frage. Als Perlglanzwachse können insbesondere Mono- und Difettsäureester von Polyalkylenglycolen, Partialglyceride der Ester von Fettalkoholen mit mehrwertigen Carbonsäuren bzw. Hydroxycarbonsäuren verwendet werden. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z. B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat

eingesetzt werden. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Bisabol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, Propylenglycol oder Glucose eingesetzt werden. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetisch Färbemittel", der Farbstoffkennzeichnung der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 81–106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – betragen.

Beispiele

Die erfundungsgemäßen O/W-Mikroemulsionen R1 bis R6 wurden in einem Kaltverfahren hergestellt. Dazu wurden die Ölkörper zusammen mit den öllöslichen bzw. öldispersierbaren UV-Lichtschutzfiltern und den Emulgatoren in Wasser emulgiert; wachsartige Komponenten wurden aufgeschmolzen und bei leicht erhöhter Temperatur eingearbeitet, wasserlösliche bzw. wasserdispersierbare UV-Filter zusammen mit der wässrigen Phase eingebracht. Es wurden wasserklare Mikroemulsionen erhalten. Die Transmission der Emulsionen wurde photometrisch bei 650 nm bestimmt. Die Beurteilung der Stabilität erfolgte nach einer Lagerung von 12 Wochen bei 40°C. Hierbei bedeuten (++) = keine Phasentrennung/Sedimentation und (++) keine Phasentrennung/geringfügige Trübung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

O/W-Mikroemulsionen

Komponente	INCI-Bezeichnung	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Plantapon CMGS	Sodium Coco Monoglycerol Sulfate	12,0	6,0	6,0	6,0	6,0	3,0
Texapon N 70	Sodium Laureth Sulfate		6,0		3,0	2,0	4,0
Plantacare® 1200	Dodecyl Polyglucose			6,0	3,0	4,0	5,0
Monomuls® 90-O 18	Glyceryl Oleate	6,0	-	-	-	-	-
Eutanol® G	Octyldodecanol	3,0	15,0	-	-	-	15,0
Cetiol® OE	Dicaprylyl Ether	-	15,0	-	-	-	20,0
Cetiol® V	Decyl Oleate	-	-	35,0	-	-	-
Myritol® 318	Caprylic/Capric Triglyceride	-	-	-	35,0	-	-
Cetiol® SN	Cetearyl Isononanoate	-	-	-	-	35,0	-
Parsol® MCX	Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester	5,0	9,0	-	-	-	-
	Methylbenzyliden-campher	-	-	5,0	-	-	-
Uvinul® T 150	Octyl Triazone	-	-	-	5,0	-	-
Titandioxid		-	-	-	-	5,0	-
Copherol® F 1300	Tocopherol	-	-	-	-	-	10,0
Wasser					ad 100		
Lagerstabilität		++	++	++	++	+++	+++
Transmission [%]		92	90	90	92	95	95

DE 196 41 274 CT

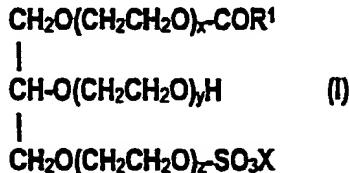
Patentansprüche

1. Sonnenschutzmittel in Form von O/W-Mikroemulsionen, enthaltend

- 5 a) Ölkörper,
- b) Monoglycerid(ether)sulfate und
- c) UV-Lichtschutzfilter.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Ölkörper enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Guerbetalkoholen auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Estern von linearen C₆–C₂₀-Fettsäuren mit linearen C₆–C₂₀-Fettalkoholen, Estern von verzweigten C₆–C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆–C₁₀-Fettalkoholen, Estern von linearen C₆–C₁₈-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, Estern von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceriden auf Basis C₆–C₁₀-Fettsäuren, pflanzlichen Ölen, verzweigten primären Alkoholen, substituierten Cyclohexanen, Guerbetcarbonaten, Dialkylethern und/oder aliphatischen bzw. naphthenischen Kohlenwasserstoffen sowie Siliconverbindungen.

15 3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Emulgatorkomponente Monoglycerid(ether)sulfate der Formel (I) enthalten,



25 in der R¹CO für einen linearen oder verzweigten Acyrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, x, y und z in Summe für 0 oder für Zahlen von 1 bis 30 und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht.

4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Emulgatorkomponente weiterhin Alkylethersulfate der Formel (II) enthalten,



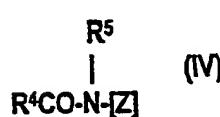
35 in der R² für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht.

5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Emulgatorkomponente weiterhin Alkyl- und Alkenyloligoglykoside der Formel (III) enthalten,



40 in der R³ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

6. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Emulgatorkomponente weiterhin Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide der Formel (IV) enthalten,



50 in der R⁴CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁵ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

55 7. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie UV-Lichtschutzfilter enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von 4-Aminobenzoësäure sowie ihren Estern und Derivaten, Methoxyzimtsäure und ihren Derivaten, Benzophenonen, Dibenzoylmethanen, Salicylatestern, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, 1-(4-tert.Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion, 3-(4'-Methyl)benzyliden-bornan-2-on und Methylbenzylidencampher.

60 8. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als UV-Lichtschutzfilter feindisperse Metallocide bzw. Salze enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk) und Bariumsulfat.

65 9. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als UV-Lichtschutzmittel Antioxidantien enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Superoxid-Dismutase, Tocopherolen (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C).